

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-141245

(43)Date of publication of application : 17.06.1991

---

(51)Int.Cl. C07C243/38  
A01N 37/18  
A01N 43/12  
A01N 43/16  
A01N 43/30  
A01N 43/32  
C07C241/04  
C07D307/79  
C07D307/87  
C07D311/58  
C07D317/46  
C07D319/18  
C07D319/20  
C07D325/00

---

(21)Application number : 01-276628

(71)Applicant : ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD

(22)Date of filing : 24.10.1989

(72)Inventor : HAGA TAKAHIRO

TOKI TADAAKI

KOYANAGI TORU

OMATSU MASATO

YAMAMOTO KAZUHIRO

MORITA MASAYUKI

---

(54) HYDRAZINE-BASED COMPOUND, PRODUCTION THEREOF AND CONTROLLING AGENT  
AGAINST NOXIOUS ANIMAL CONTAINING THE SAME

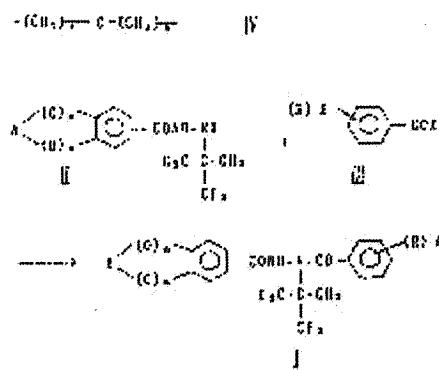
---

(57)Abstract:

NEW MATERIAL:A hydrazine-based compound expressed by

formula I [A is either alkylene or formula IV (j and k and 1 or 2) which may be substituted with halogen or alkyl; n and m are 0 or 1; R is halogen or alkyl which may be substituted with the halogen; 1 is an integer of 0-5, provided that A is not CH<sub>2</sub> when n and m are 1] or salt thereof.

EXAMPLE:



N-tert-Butyl-N-3,5-dimethylbenzoyl-N'-(2,3-dihydrobenzofuran-5-yl- carbonyl)hydrazine.

USE: A noxious animal controlling agent effective in controlling various insect pests, noxious mites and other noxious animals.

PREPARATION: A compound expressed by formula II is reacted with a compound expressed by formula III (X is halogen, alkyl or alkoxy) to afford the compound expressed by formula I or salt thereof.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 平3-141245 ✓

⑫ Int.Cl.<sup>5</sup>  
 C 07 C 243/38  
 A 01 N 37/18  
 43/12

識別記号 庁内整理番号  
 Z 8318-4H  
 A 8930-4H  
 A 8930-4H\*

⑬ 公開 平成3年(1991)6月17日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全13頁)

⑭ 発明の名称 ヒドラジン系化合物、それらの製造方法及びそれらを含有する有害動物防除剤

⑮ 特 願 平1-276628  
 ⑯ 出 願 平1(1989)10月24日

⑰ 発明者 芳賀 隆弘 滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内

⑰ 発明者 土岐 忠昭 滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内

⑰ 発明者 小柳 徹 滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内

⑰ 出願人 石原産業株式会社  
 最終頁に続く

明細書

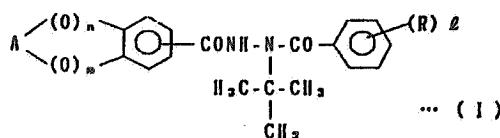
2. 一般式 (II)

1. 発明の名称

ヒドラジン系化合物、それらの製造方法及びそれらを含有する有害動物防除剤

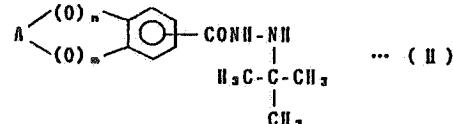
2. 特許請求の範囲

1. 一般式 (I)



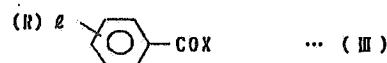
(式中、Aはハロゲン原子又はアルキル基で置換されてもよいアルキレン基、或はハロゲン原子又はアルキル基で置換されてもよい

$-(\text{CH}_2)_j-\text{O}-(\text{CH}_2)_k-$ 基 (j及びkはそれぞれ独立して1又は2である)であり、n及びmはそれぞれ独立して0又は1であり、Rはハロゲン原子又はハロゲン原子で置換されてもよいアルキル基であり、 $\ell$ は0~5の整数であり、但し、n及びmが同時に1の場合Aは-CH<sub>2</sub>-基でない)で表わされるヒドラジン系化合物又はそれらの塩。



(式中、Aはハロゲン原子又はアルキル基で置換されてもよいアルキレン基、或はハロゲン原子又はアルキル基で置換されてもよい  
 $-(\text{CH}_2)_j-\text{O}-(\text{CH}_2)_k-$ 基 (j及びkはそれぞれ独立して1又は2である)であり、n及びmはそれぞれ独立して0又は1であり、但し、n及びmが同時に1の場合Aは-CH<sub>2</sub>-基でない)で表わされる化合物と

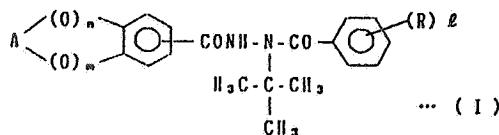
一般式 (III)



(式中、Rはハロゲン原子又はハロゲン原子で置換されてもよいアルキル基であり、 $\ell$ は0~5の整数であり、Xはハロゲン原子、アルキル基又は

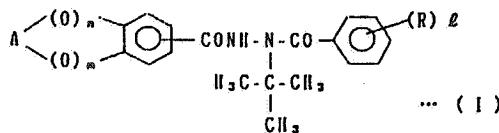
アルコキシ基である)で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする

一般式 (I)



(式中、A、n、m、R及び $\ell$ は前述の通りである)で表わされるヒドラジン系化合物又はそれらの塩の製造方法。

3. 一般式 (I)



(式中、Aはハロゲン原子又はアルキル基で置換されてもよいアルキレン基、或はハロゲン原子又はアルキル基で置換されてもよい $-(\text{CH}_2)_j-0-(\text{CH}_2)_k-$ 基 (j及びkはそれぞれ独立して1又は2である)であり、n及びmはそれぞ

れ独立して0又は1であり、Rはハロゲン原子又はハロゲン原子で置換されてもよいアルキル基であり、 $\ell$ は0~5の整数であり、但し、n及びmが同時に1の場合Aは $-\text{CH}_2-$ 基でない)で表わされるヒドラジン系化合物又はそれらの塩を有効成分として含有することを特徴とする有害動物防除剤。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、新規なヒドラジン系化合物、それらの製造方法及びそれらを含有する有害動物防除剤に関する。

#### (先行技術及び発明に至った経緯)

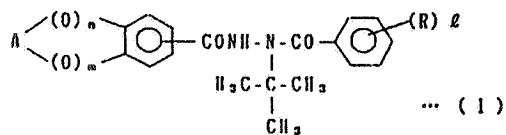
ヒドラジン系化合物としては、例えば、特開昭62-167747号、特開昭62-175451号などの各公報によって殺虫剤の有効成分として有用であることが知られている。しかしながら、上記公報には、下記一般式 (I) で表わされる化合物のn及びmが1でかつAが $-\text{CH}_2-$ 基の化合物については数

点具体的に開示されているものの、それら以外の化合物については一般式 (I) で表わされる化合物に關し具体的には記載されていない。本発明は特定のヒドラジン系化合物が高い有害動物防除効果を示すとの知見に基づく。

#### (発明の開示)

本発明は、下記一般式 (I) で表わされるヒドラジン系化合物、又はそれらの塩、それらの製造方法及びそれらを含有する有害動物防除剤に関する。

一般式 (I)



(式中、Aはハロゲン原子又はアルキル基で置換されてもよいアルキレン基、或はハロゲン原子又はアルキル基で置換されてもよい $-(\text{CH}_2)_j-0-(\text{CH}_2)_k-$ 基 (j及びkはそれぞれ独立して1又は2である)であり、n及びmはそれぞ

れ独立して0又は1であり、Rはハロゲン原子又はハロゲン原子で置換されてもよいアルキル基であり、 $\ell$ は0~5の整数であり、但し、n及びmが同時に1の場合Aは $-\text{CH}_2-$ 基でない)。

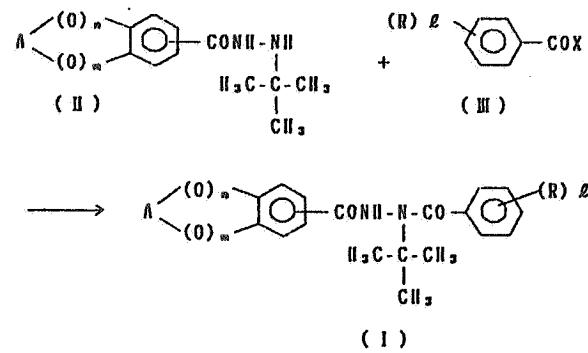
前記一般式 (I) 中、A及びRに含まれるアルキル基としては、炭素数1~6のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、またそれらは直鎖又は枝分れ脂肪鎖の構造異性のものも含む。またAに含まれるアルキレン基としては、炭素数1~6のもの、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基が挙げられる。またA及びRに含まれるハロゲン原子としては例えば、弗素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子が挙げられる。前記一般式 (I) 中、Aが表わすハロゲン原子又はアルキル基で置換されてもよいアルキレン基及びハロゲン原子又はアルキル基で置換されてもよい $-(\text{CH}_2)_j-0-(\text{CH}_2)_k-$ 基並びにRが表わすハロゲン原子で置換されてもよいアルキル基に

おいて、置換基の数が2以上の場合、それらは同種であっても異種であってもよい。又、(R)の $\ell$ が2以上の場合、Rは同種であっても異種であってもよい。

前記一般式(I)で表わされる化合物の塩としては、塩基性物質との塩が挙げられ、例えば、アンモニウム塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩などが挙げられる。アルカリ金属塩としてはナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などが挙げられ、アルカリ土類金属塩としては、カルシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩などが挙げられる。

前記一般式(I)で表わされる化合物は例えば次の反応工程aの方法によって製造することができる。

〔反応工程a〕



(式中、A、n、m、R及び $\ell$ は前述の通りであ

り、Xはハロゲン原子、アルコキシ基又は-OCT基(Tはアルキル基である)である)

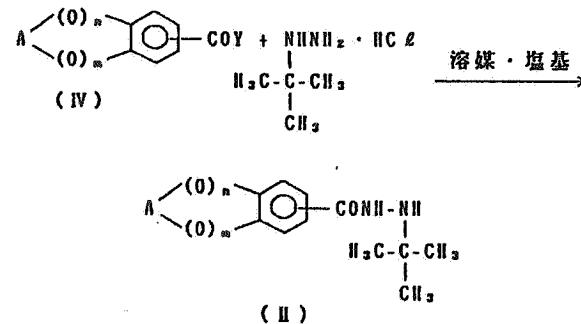
反応工程aは通常溶媒及び塩基の存在下で行なわれる。溶媒としては、水、ベンゼン、トルエンのような芳香族炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランのようなエーテル類；塩化メチレン、クロロホルムのようなハロゲン化炭化水素類；アセトニトリル、ジメチルホルムアミドのような非プロトン性極性溶媒などの反応に対して

不活性な溶媒が挙げられ、またこれらを単独又は混合物として使用できるが、特に水と塩化メチレン又はクロロホルムとの混合溶媒が望ましい。塩基としては、トリエチルアミンのような第三級アミン；水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属の水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムのようなアルカリ金属の炭酸塩；ナトリウムメトキサイド、ナトリウムエトキサイドのようなアルコキサイド類；ピリジンなどが挙げられ、なかでも水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが望ましい。また反応温度は通常-50℃～+100℃であり、望ましくは、前記一般式(III)で表わされる化合物中のXがハロゲン原子又は

-OCT基の場合0℃～30℃でありXがアルコキシ基の場合50℃～100℃である。反応時間は通常0.5～24時間、望ましくは1～3時間である。

前記一般式(II)で表わされる化合物は、例えば次の反応工程bの方法によって製造することができる。

〔反応工程b〕



(式中、A、n及びmは前述の通りであり、Yはハロゲン原子又はアルコキシ基である)

反応工程bで使用される溶媒としては、前記反応工程aで使用される溶媒の他にメタノール、エタノールのようなアルコール類などが挙げられ、またこれらを単独又は混合物として使用でき、特に水と塩化メチレン又はトルエンの混合溶媒は望ましい。

反応工程bで使用される塩基としては前記反応工程aで使用される塩基と同様のものが挙げら

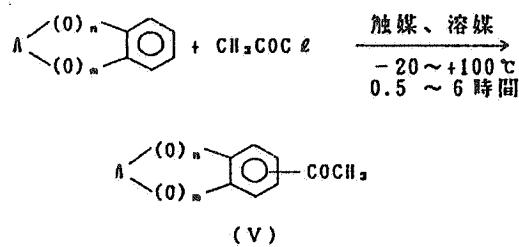
れ、なかでも水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが望ましい。

反応工程 b の反応温度は、通常 -20 ℃ ~ +100 ℃ であり、望ましくは前記一般式 (IV) で表わされる化合物中の Y がハロゲン原子の場合 0 ℃ ~ 50 ℃ であり、Y がアルコキシ基の場合 80 ℃ ~ 100 ℃ である。

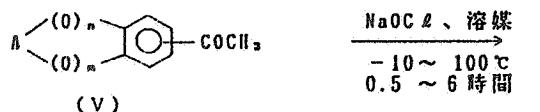
反応工程 b の反応時間は通常、0.5 ~ 12 時間、望ましくは 1 ~ 5 時間である。

又、前記一般式 (IV) で表わされる化合物は、例えば次の反応工程 c ~ e によって製造することができる。

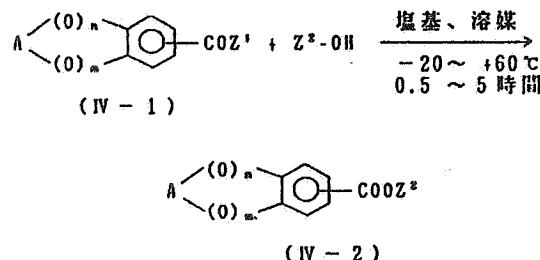
## (反応工程 c)



## (反応工程 d)



## (反応工程 e)



反応工程 c ~ e 中、A、n 及び m は前述の通りで

あり、Z<sup>1</sup> はハロゲン原子であり、Z<sup>2</sup> はアルキル基である。

反応工程 c において、触媒としては塩化アルミニウム、塩化第二鉄、塩化亜鉛、塩化第二スズのようなルイス酸が挙げられ、溶媒としては、四塩化炭素、二塩化エチレンのようなハロゲン化炭化水素類；二硫化炭素；ニトロメタンなどが挙げられる。

反応工程 d において、溶媒としては水；メタノール、エタノールのようなアルコール類などが挙げられ、またこれらを単独又は混合物として使用でき、特に水とメタノールの混合溶媒が望ましい。

反応工程 d において、ハロゲン化剤としては、例えば塩化チオニル、オキシ塩化リン、臭化チオニルなどが挙げられる。

反応工程 e において、塩基としてはトリエチルアミンのような第三級アミン；ビリジンなどが挙げられ、溶媒としては、前記反応工程 a で使用される溶媒のうち、水以外のものが挙げられる。

次に本発明化合物の具体的合成例の一例を記載

する。

合成例 1 N-t-ブチル-N-3,5-ジメチルベンゾイル-N'-(2,3-ジヒドロベンゾフラン-5-イルカルボニル)ヒドランジ (化合物 No. 4) の合成

(1) N-t-ブチルヒドランジ塩酸塩 2.3 g を塩化メチレン 90 mL に懸濁させた溶液に、10% 水酸化ナトリウム水溶液 30 mL を加え、次いで 2,3-ジヒドロベンゾフラン-5-カルボニルクロリド 3.3 g を室温で徐々に滴下した。室温で 3 時間攪拌後、水 30 mL を加えて抽出を行ない、有機層を水及び飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。次に減圧下で溶媒を留去して、融点 150.4 ℃ の N-t-ブチル-N'-(2,3-ジヒドロベンゾフラン)-5-イルカルボニルヒドランジ 3.85 g を得た。

(2) 前記工程(1)で得た N-t-ブチル-N'-(2,3-ジヒドロベンゾフラン)-5-イルカルボニルヒドランジ 1.5 g を塩化メチレン 20 mL に溶解させた溶液へ、10% 水酸化ナトリウム水

溶液 6 ml を加え、次いで 3,5-ジメチルベンゾイルクロリド 1 g の塩化メチレン溶液 5 ml を室温で徐々に滴下した。攪拌を室温で 2 時間継続した後、塩化メチレン 80 ml 及び水 30 ml を加えて抽出を行ない、有機層を水洗後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下で留去後、残渣を n-ヘキサン/酢酸エチル = 4.5/1 で精製して、6-アセチル-2,2,3-トリフルオロベンゾジオキサン 1.9 g を油状物として得た。

合成例 2 N-*t*-ブチル-N-(3,5-ジメチルベンゾイル)-N'-(2,2,3-トリフルオロベンゾジオキサン-6-イルカルボニル)ヒドラジン(化合物 No. 6)の合成

(1) ジクロルエタン 30 ml に塩化第二鉄 4.9 g を溶解した溶液に、アセチルクロリド 2.2 ml を、反応液温度を 10 ℃に保ちながら徐々に滴下した。次に 2,2,3-トリフルオロベンゾジオキサン 4.8 g を同温度で徐々滴下し、さらに室温で攪拌を 1.5 時間継続した。次に、反応溶液を氷水 100 ml に注入した後、塩化メチレン 100

ml を加えて抽出を行ない、有機層を、10%希塩酸、饱和炭酸水素ナトリウム水溶液、饱和食塩水の順で洗浄した。無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥後、溶媒を減圧下に留去して得た残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液: n-ヘキサン/酢酸エチル = 4.5/1)で精製して、6-アセチル-2,2,3-トリフルオロベンゾジオキサン 1.9 g を油状物として得た。

(2) 前記工程(1)で得た 6-アセチル-2,2,3-トリフルオロベンゾジオキサン 1.9 g をメタノール 1.5 ml に溶解し、そこに 18~28 ℃で 30 分を要して 5% 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 4.1 ml を徐々に滴下した。滴下終了後、4.5~4.7 ℃で 1.5 時間攪拌後、室温に冷却し、エーテル 1.0 ml で洗浄後、水層に亜硫酸水素ナトリウム 0.37 g を加えた。次に濃塩酸を加えて酸性にした後、塩化メチレンを加えて抽出を行い、有機層を饱和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧下で留去して、融点 132.8 ℃の 2,2,3-トリフルオロベンゾジオキサン-6-

カルボン酸 1.3 g を得た。

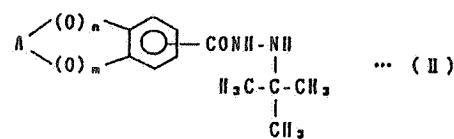
(3) 前記工程(2)で得た 2,2,3-トリフルオロベンゾジオキサン-6-カルボン酸 0.6 g を塩化チオニル 1.8 ml と 1 時間還流下に反応させた後、過剰の塩化チオニルを減圧下に留去して、2,2,3-トリフルオロベンゾジオキサン-6-カルボニルクロリド 0.6 g を油状物として得た。

次に *t*-ブチルヒドラジン塩酸塩 0.32 g を塩化メチレン 10 ml に懸濁させた溶液に、10% 水酸化ナトリウム水溶液 4 ml を加えた後、前記 2,2,3-トリフルオロベンゾジオキサン-6-カルボニルクロリド 0.6 g の塩化メチレン溶液 2 ml を室温で徐々に滴下した。室温で 1.5 時間攪拌後、塩化メチレン 50 ml 及び水 20 ml を加えて抽出を行い、有機層を水及び饱和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。溶媒を減圧下で留去後、N-*t*-ブチル-N'-(2,2,3-トリフルオロベンゾジオキサン-6-イルカルボニル)ヒドラジン 0.72 g を油状物として得た。

(4) 前記工程(3)で得た N-*t*-ブチル-N'-(2,2,3-トリフルオロベンゾジオキサン-6-イルカルボニル)ヒドラジン 0.7 g を塩化メチレン 1.5 ml に溶解させた溶液へ、10% 水酸化ナトリウム水溶液 3 ml を加え、次いで 3,5-ジメチルベンゾイルクロリド 0.4 g の塩化メチレン溶液 2 ml を室温で徐々に滴下した。室温で攪拌を 1.5 時間継続した後、反応溶液を氷水 100 ml に注入した。塩化メチレン 100 ml を加えて抽出を行い、有機層を水及び饱和食塩水でそれぞれ洗浄後、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。溶媒を減圧下で留去後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液: n-ヘキサン/酢酸エチル = 3/1)で精製して、目的物(化合物 No. 6) 0.7 g を得た。この化合物は、無定形固体であって明確な融点を示さなかった。

次に本発明化合物の中間体として、前記一般式(II)、(IV)、(V) 及び (VI) で表わされる化合物には新規なものが含まれ、その代表例を次記第 1-1 表~第 1-4 表に掲載する。

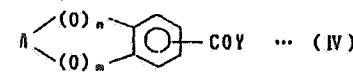
第1-1表



| 中間体No |  | 物性        |
|-------|--|-----------|
| 1     |  | 融点150.4 ℃ |
| 2     |  | 融点152.8 ℃ |
| 3     |  | 融点124.4 ℃ |
| 4     |  | 油状物       |
| 5     |  | 固体物       |
| 6     |  | 固体物       |

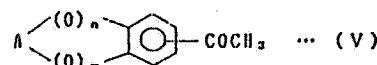
| 中間体No |  | 物性  |
|-------|--|-----|
| 7     |  | 固体物 |
| 8     |  | 固体物 |

第1-2表



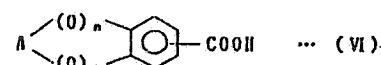
| 中間体No |  | Y              | 物性  |
|-------|--|----------------|-----|
| 9     |  | C <sub>2</sub> | 油状物 |
| 10    |  | C <sub>2</sub> | 油状物 |
| 11    |  | C <sub>2</sub> | 油状物 |

第1-3表



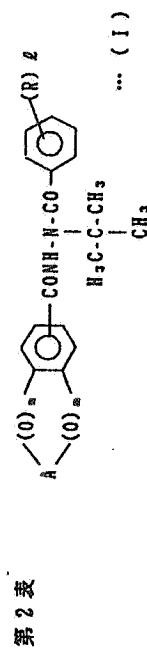
| 中間体No |  | 物性  |
|-------|--|-----|
| 12    |  | 油状物 |
| 13    |  | 油状物 |
| 14    |  | 油状物 |

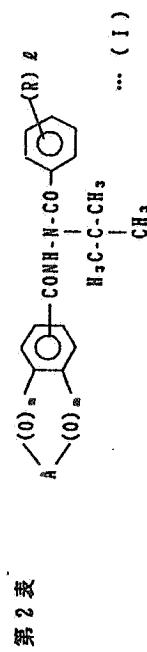
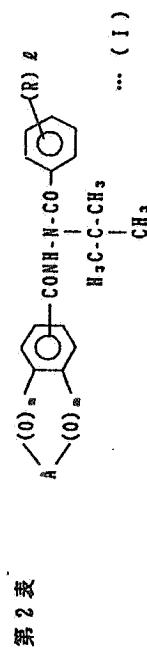
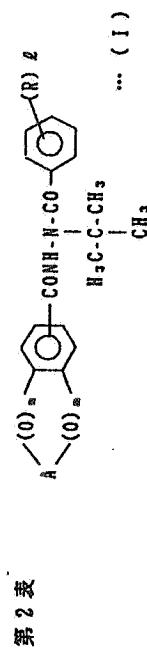
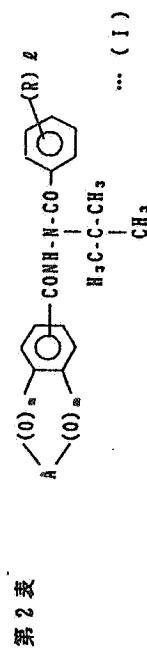
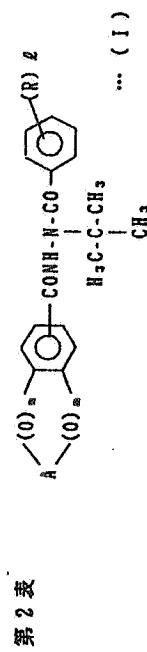
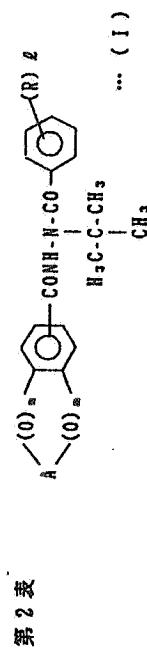
第1-4表

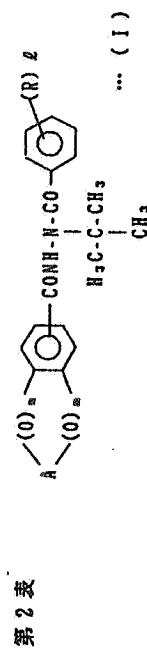
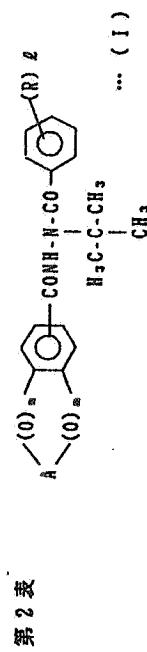
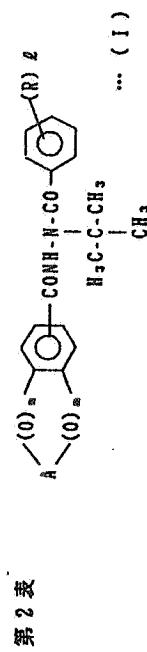
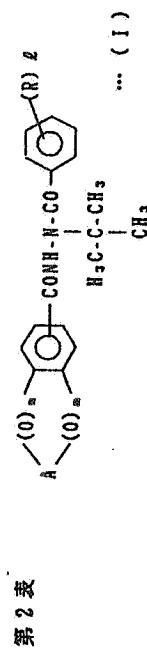
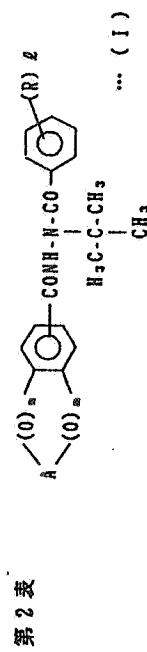


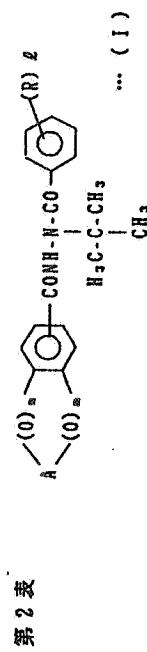
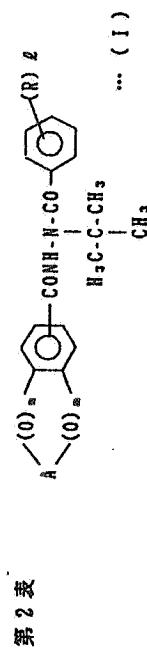
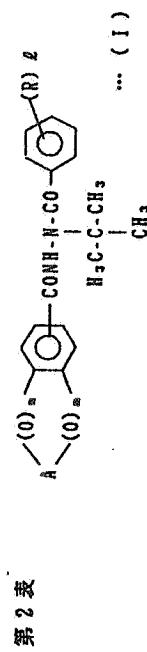
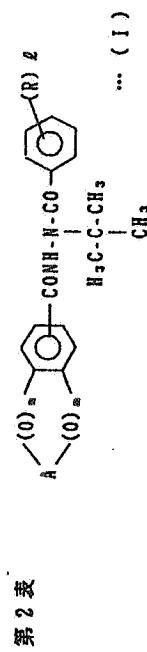
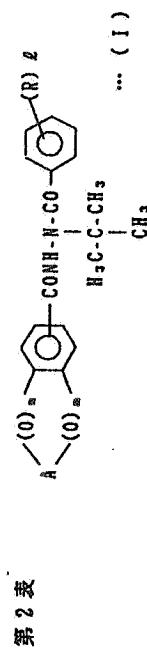
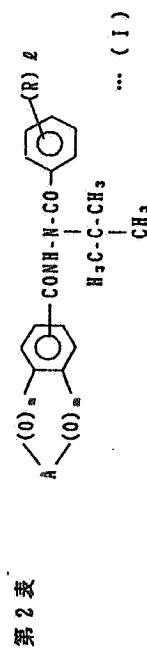
| 中間体No |  | 物性        |
|-------|--|-----------|
| 15    |  | 融点132.8 ℃ |
| 16    |  | 融点176.0 ℃ |
| 17    |  | 融点138.9 ℃ |

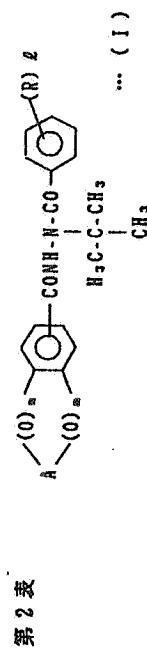
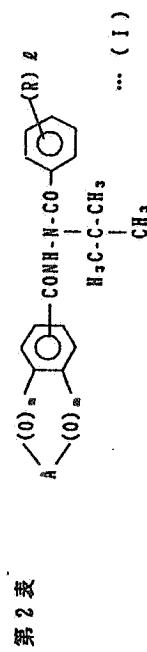
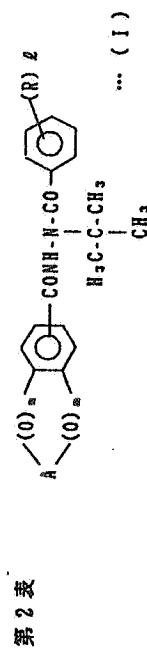
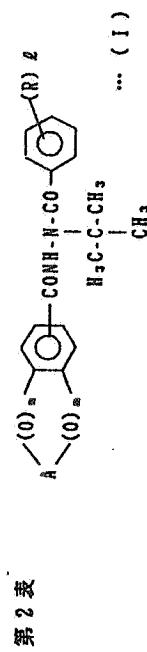
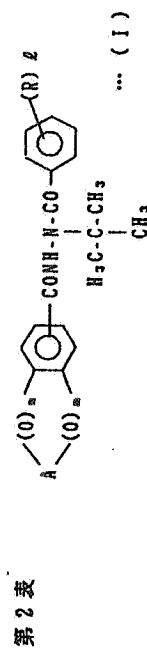
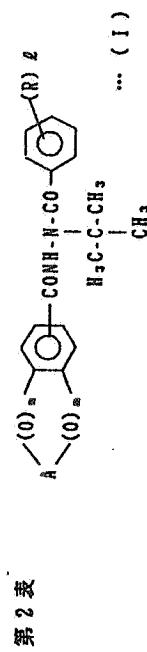
次に前記一般式 (I) で表わされる本発明化合物の代表例を次記第2表に掲載する。

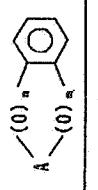
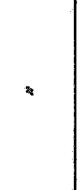
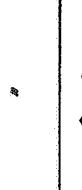
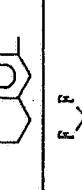
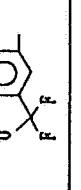
第2表 

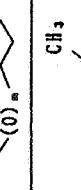
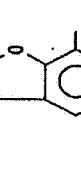
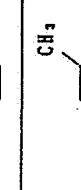
| 化合物<br>No. |  | (R) 2                               | 物 性               |
|------------|---|-------------------------------------|-------------------|
| 10         |  | 3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 融点247.8 ~ 249.3 ℃ |
| 11         |  | 3-CH <sub>3</sub>                   | 融点172.3 ~ 173.3 ℃ |
| 12         |  | 3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 融点187.3 ~ 190.3 ℃ |
| 13         |  | "                                   | —                 |
| 14         |  | "                                   | —                 |

| 化合物<br>No. |  | (R) 2                               | 物 性               |
|------------|---|-------------------------------------|-------------------|
| 1          |  | H (無置換)                             | 無定形固形物            |
| 2          |  | 3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | —                 |
| 3          |  | H (無置換)                             | 融点208.3 ~ 210.3 ℃ |
| 4          |  | 3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 融点183.8 ~ 186.8 ℃ |

| 化合物<br>No. |  | (R) 2                               | 物 性               |
|------------|---|-------------------------------------|-------------------|
| 15         |  | 3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | —                 |
| 16         |  | 3,4-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>   | 融点219.8 ~ 222.8 ℃ |
| 17         |  | 2-F                                 | —                 |
| 18         |  | 2-Cl                                | —                 |
| 19         |  | 2-CF <sub>3</sub>                   | —                 |

| 化合物<br>No. |  | (R) 2                               | 物 性               |
|------------|---|-------------------------------------|-------------------|
| 5          |  | 3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 無定形固形物            |
| 6          |  | "                                   | 融点115 ~ 118 ℃     |
| 7          |  | "                                   | 融点212.8 ~ 214.8 ℃ |
| 8          |  | "                                   | 融点179.8 ~ 181.8 ℃ |
| 9          |  | 3-CH <sub>3</sub>                   | 融点213.8 ~ 215.3 ℃ |

| 化合物<br>No |  | (R) $\beta$                         | 物<br>性                  |
|-----------|---|-------------------------------------|-------------------------|
| 20        |  | 2-1                                 | —                       |
| 21        |  | 3-F                                 | —                       |
| 22        |  | 2,6-F <sub>2</sub>                  | —                       |
| 23        |  | 3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 無定形<br>(融点 95 ~ 118 °C) |
| 24        |  | —                                   | —                       |

| 化合物<br>No |   | (R) $\beta$                         | 物<br>性                       |
|-----------|---|-------------------------------------|------------------------------|
| 25        |  | CH <sub>3</sub>                     | 無定形<br>(融点 150.6 ~ 153.4 °C) |
| 26        |  | 3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 融点 150.2 ~ 151.2 °C          |

本発明化合物は、後記試験例にみる通り、有害動物防除剤、特に殺虫剤の有効成分として活性を示す。例えばナミハダニ、ニセナミハダニ、ミカンハダニ、ネダニなどの植物寄生性ダニ類、コナガ、ヨトウムシ、ハスモンヨトウ、コドリンガ、ボールワーム (boll worm)、タバコバッドワーム (tobacco budworm)、マイマイガ、コロラドハムシ、ボールウィービル (boll weevil)、ウリハムシ、アザミウマ類、バッタ類、ハナバエ類、コガネムシ、タマナヤガ、カブラヤガなどの農業害虫類、ゴキブリ類、イエバエ、アカイエカなどの衛生害虫類、コクガ、バクガ、チャイロコメノゴミムシダマシ、コクヌストモドキなどの貯穀害虫類、イガ、ヒメカツオブシムシ、シロアリ類などの衣類・家庭害虫類、その他家畜などに寄生するハエ類などに対しても有効である。更にジコホル及び有機リン剤抵抗性のハダニ類や有機リン剤やビレスロイド剤抵抗性のコナガやイエバエなどの薬剤抵抗性の種々の害虫類に対しても有効である。また、更に、ナメクジ、マイマイなどの有肺腹足類

軟体動物に対しても有効である。本発明化合物は、浸透移行性を有していることから、本発明化合物を土壤に処理することによって土壤害虫類の防除と同時に茎葉部の害虫をも防除することができる。また、本発明化合物は有用植物を食糲しない益虫を含む有益な成分に対し、高い安全性を有し、水槽有益生物に対して安全であるなど、有害動物防除剤として良好な性質を有する。

このものを有害動物防除剤の有効成分として使用するに際しては、従来の農薬の製剤の場合と同様に農薬補助剤と共に乳剤、粉剤、水和剤、液剤、粒剤、ペースト剤、微量散布剤、懸濁剤、エアロゾル剤などの種々の形態に製剤することができる。これらの配合割合は、通常有効成分 0.5 ~ 9.0 重量部で農薬補助剤 1.0 ~ 9.5 重量部である。これらの製剤の実際の使用に際してはそのまま使用するか、また水のような希釈剤で所定濃度に希釈して使用することができる。

ここにいう農薬補助剤としては、担体、乳化剤、懸濁剤、分散剤、接着剤、浸透剤、湿润剤、増粘

剤、安定剤などが挙げられ、必要により適宜添加すればよい。担体としては、固体担体と液体担体に分けられ、固体担体としては、澱粉、活性炭、大豆粉、小麦粉、木粉、魚粉、粉乳などの動植物性粉末、タルク、カオリン、ベントナイト、炭酸カルシウム、ゼオライト、珪素土、ホワイトカーボン、クレー、アルミナ、硫黄粉末などの鉱物性粉末などが挙げられ、液体担体としては、水、メチルアルコール、エチレングリコールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、ケロシンなどの脂肪族炭化水素類、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、シクロヘキサン、ソルベントナフサなどの芳香族炭化水素類、クロロホルム、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類、ジメチルホルムアミドなどの酸アミド類、酢酸エチルエステル、脂肪酸のグリセリンエステルなどのエステル類、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどの含硫化合物類などが挙げられる。

ホスホジチオエートなどの有機リン酸エステル系化合物；1-ナフチルメチルカーバーメート、2-イソプロポキシフェニルメチルカーバメート、2-メチル-2-(メチルチオ)プロピオンアルデヒド O-メチルカルバモイルオキシム、2,3-ジヒドロ-2,2-ジメチルベンゾフラン-7-イルメチルカーバメート、ジメチル N,N'-[チオビス[(メチルイミノ)スルホニルオキシ]]ビスエタンイミドチオエート、S-メチル N-(メチルカルバモイルオキシ)チオアセトイミデート、N,N-ジメチル-2-メチルカルバモイルオキシイミノ-2-(メチルチオ)アセトアミド、2-(エチルチオメチル)フェニルメチルカーバメート、2-ジメチルアミノ-5,6-ジメチルビリミジン-4-イルジメチルカーバメート、S,S'-2-ジメチルアミノトリメチレンビス(チオカーバメート)などのカーバメート系化合物；2,2,2-トリクロロ-1,1-ビス(4-クロロフェニル)エタノール、4-クロロフェニル-2,4,5-トリクロロフェニルスルホンなど

また、必要に応じて他の農薬、例えば殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、抗ウィルス剤、誘引剤、除草剤、植物成長調整剤などと混用、併用することができ、この場合に一層優れた効果を示すこともある。

例えば、殺虫剤、殺ダニ剤、或いは殺線虫剤としては、O-(4-プロモ-2-クロロフェニル)O-エチル S-プロピルホスホロチオエート、2,2-ジクロロビニルジメチルホスフェート、エチル 3-メチル-4-(メチルチオ)フェニルイソプロピルホスホロアミデート、O,O-ジメチル O-4-ニトロ-m-トリルホスホロチオエート、O-エチル O-4-ニトロフェニルフェニルホスホノチオエート、O,O-ジエチル O-2-イソプロピル-6-メチルピリミジン-4-イルホスホロチオエート、O,O-ジメチル O-(3,5,6-トリクロロ-2-ピリジル)ホスホロチオエート、O,S-ジメチルアセチルホスホロアミドチオエート、O-(2,4-ジクロロフェニル)O-エチル S-プロピル

の有機塩素系化合物；トリシクロヘキシルチニドロキシドのような有機金属系化合物；(RS)-α-シアノ-3-フェノキシベンジル (RS)-2-(4-クロロフェニル)-3-メチルブチレート、3-フェノキシベンジル (IRS)-シス、トランス-3-(2,2-ジクロロビニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート (RS)-α-シアノ-3-フェノキシベンジル (IRS)-シス、トランス-3-(2,2-ジクロロビニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート、(S)-α-シアノ-3-フェノキシベンジル (IR)-シス-3-(2,2-ジプロモビニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート、(RS)-α-シアノ-3-フェノキシベンジル (IRS)-シス、トランス-3-(2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート、4-メチル-2,3,5,6-テトラフルオロベンジル-3-(2-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロパン-1-イル)-2,2-ジ

メチルシクロプロパンカルボキシレートなどのビレスロイド系化合物；1-(4-クロロフェニル)-3-(2,6-ジフルオロベンゾイル)ウレア、1-(3,5-ジクロロ-4-(3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ビリジルオキシ)フェニル)-3-(2,6-ジフルオロベンゾイル)ウレア、1-(3,5-ジクロロ-2,4-ジフルオロフェニル)-3-(2,6-ジフルオロベンゾイル)ウレアなどのベンゾイルウレア系化合物；2-tert-ブチルイミノ-3-イソプロビル-5-フェニル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2H-1,3,5-チアジアジン-4-オン、トランス-(4-クロロフェニル)-N-シクロヘキシル-4-メチル-2-オキソチアゾリジノン-3-カルボキサミド、N-メチルビス(2,4-キシリルイミノメチル)アミン、N'-(4-クロロ-6-トリル)-N,N-ジメチルホルムアミジンなどの化合物；イソプロビル-(2E, 4E)-11メトキシ-3,7,11-トリメチル-2,4-ドデカジエノエートのような幼若ホルモン様化合物；またその他の化

合物として、ジニトロ系化合物、有機硫黄化合物、尿素系化合物、トリアジン系化合物、ビリグジノン系化合物などが挙げられる。更に、BT剤、昆虫病原ウィルス剤などのような微生物農薬などと、混用併用することもできる。

例えば、殺菌剤としては、S-ベンジル、O,O-ジイソプロピル ホスホロチオエート、O-エチル S,S-ジフェニル ホスホロジチオエート、アルミニウムエチル ハイドロゲン ホスホネートなどの有機リン系化合物；4,5,6,7-テトラクロロフタリド、テトラクロロイソフタロニトリルなどの有機塩素系化合物；マンガニーズエチレンビス(ジオカーバメート)の重合物、ジンクエチレンビス(ジオカーバメート)の重合物、ジンクとマンガニーズ エチレンビス(ジオカーバメート)との錯化合物、ジンク ビス(ジメチルジオカーバメート)-エチレンビス(ジオカーバメート)、ジンクプロピレンビス(ジオカーバメート)の重合物などのジオカーバメート系化合物；3a,4,7,7a-テトラヒドロ-N

- (トリクロロメチルスルフェニル)フタルイミド、3a,4,7,7a-テトラヒドロ-N-(1,1,2,2-テトラクロロエチルスルフェニル)フタルイミド、N-(トリクロロメチルスルフェニル)フタルイミドなどのN-ハロゲノチオアルキル系化合物；3-(3,5-ジクロロフェニル)-N-イソプロビル-2,4-ジオキソイミダゾリジン-1-カルボキサミド、(RS)-3-(3,5-ジクロロフェニル)-5-メチル-5-ビニル-1,3-オキサゾリジン-2,4-ジオン、N-(3,5-ジクロロフェニル)-1,2-ジメチルシクロプロパン-1,2-ジカルボキシミドなどのジカルボキシミド系化合物；メチル 1-(ブチルカルバモイル)ベンズイミダゾール-2-イル カーバメート、ジメチル 4,4'-(o-フェニレン)ビス(3-チオアロファネート)などのベンズイミダゾール系化合物；1-(4-クロロフェノキシ)-3,3-ジメチル-1-(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)ブタノン、1-(ビフェニル-4-イルオキシ)-3,3-ジメチル-1-(1

1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)ブタノン-2-オール、1-[N-(4-クロロ-2-トリフルオロメチルフェニル)-2-プロポキシアセトイミドイル]イミダゾール、1-[2-(2,4-ジクロロフェニル)-4-エチル-1,3-ジオキソラン-2-イルメチル]1H-1,2,4-トリアゾール、1-[2-(2,4-ジクロロフェニル)-4-プロピル-1,3-ジオキソラン-2-イルメチル]-1H-1,2,4-トリアゾール、1-[2-(2,4-ジクロロフェニル)ベンチル]-1H-1,2,4-トリアゾールなどのアゾール系化合物；(土)-2,4'-ジクロロ- $\alpha$ -(ビリミジン-5-イル)ベンズヒドリルアルコール、2,4'-ジフルオロ- $\alpha$ -(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イルメチル)ベンズヒドリルアルコールなどのカルビノール系化合物；3'-イソプロポキシ-o-トルアニリド、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリフルオロ-3'-イソプロポキシ-o-トリルアニリドなどのベンズアニリド系化合物；メチルN-(2-メトキシアセチル)-N-(2,6-キシ

リル) - D L - アラニネットのようなアシルアラニン系化合物; 3 - クロロ - N - (3 - クロロ - 2,6 - ジニトロ - 4 - α, α, α - トリフルオロトリル) - 5 - トリフルオロメチル - 2 - ピリジナミンのようなピリジナミン系化合物; またその他の化合物としてピペラジン系化合物、モルフォリン系化合物、アントラキノン系化合物、キノキサリン系化合物、クロトン酸系化合物、スルフェン酸系化合物、尿素系化合物、抗生素質などが挙げられる。

本発明の有害動物防除剤は種々の害虫、有害なダニ類及びその他有害動物の防除に有効であり、施用は一般に 1 ~ 20,000 ppm、望ましくは 20 ~ 2,000 ppm の有効成分濃度で行なう。これらの有効成分濃度は、製剤の形態及び施用する方法、目的、時期、場所及び害虫の発生状況等によって適当に変更できる。例えば水生有害虫の場合、上記濃度範囲の薬液を発生場所に散布しても防除できることから、水中での有効成分濃度範囲は上記以下である。

ヨトウ幼虫 10 頭を放ち、ふたをして 26 ℃ の照明付恒温器内に放置した。放虫後 5 日目に生死を判定し、下記計算式により死虫率を求めた。

$$\text{死虫率 (\%)} = \frac{\text{死虫数}}{\text{放虫数}} \times 100$$

前記化合物 No. 2 ~ 12 はいずれも死虫率 100 % を示した。

#### 試験例 2 コナガ殺虫試験

2 ~ 3 令のハスモンヨトウを 2 ~ 3 令のコナガに代えること以外は、前記試験例 1 の場合と同様にして試験を行ない死虫率を求めた。

前記化合物 No. 2 及び 4 ~ 12 は死虫率 100 % を示した。

#### 試験例 3 ハスモンヨトウ浸透移行性試験

有効成分化合物のそれぞれの製剤品を水に分散させ、800 ppm の薬液を調製した。

ビニールポット (直径 8 cm、高さ 7 cm) 植えのキャベツに、上記薬液 10 ml を土壤灌注処理した。処理 7 日後に葉を 1 ~ 2 枚切断し、湿った滤紙を敷いた直径 9 cm のペトリ皿内に置き、そこへ 2 ~

単位面積当たりの施用は 10 a 当たり、有効成分化合物としては約 0.1 ~ 5,000 g、好ましくは 5 ~ 1,000 g が使用される。しかし、特別の場合にはこれらの範囲を逸脱することも可能である。

本発明の化合物を含有する種々の製剤、またはその希釈物の施用は、通常一般に行なわれている施用方法、即ち散布 (例えば散布、噴霧、ミスティング、アトマイジング、水面施用等)、土壤施用 (混入、灌注等)、表面施用 (塗布、粉衣、被覆等)、浸漬毒餌等により行なうことができる。またいわゆる超濃度少量散布法 (ultra low-volume) により施用することもできる。この方法においては、活性成分を 100 % 含有することが可能である。

#### 試験例 1 ハスモンヨトウ殺虫試験

有効成分化合物のそれぞれの製剤品を水に分散させ、800 ppm の濃度に調製した薬液に、キャベツの葉片を約 10 秒間浸漬し、風乾した。直径 9 cm のペトリ皿に湿った滤紙を敷き、その上に風乾した葉片を置いた。そこへ 2 ~ 3 令のハスモン

3 令のハスモンヨトウ幼虫 10 頭を放ち、ふたをして 26 ℃ の照明付恒温器内に放置した。放虫後 5 日目に生死を判定し、試験例 1 と同様の方法で死虫率を求めた。

前記化合物 No. 4 は、死虫率 100 % を示した。

次に本発明の製剤例を記載するが、本発明における化合物、配合割合、剤型などは記載例のみに限定されるものではない。

#### 製剤例 1

|                  |         |
|------------------|---------|
| (イ) 化合物 No. 2    | 2.0 重量部 |
| (ロ) カオリン         | 7.2 重量部 |
| (ハ) リグニンスルホン酸ソーダ | 8 重量部   |

以上のものを均一に混合して水和剤とする。

#### 製剤例 2

|                 |         |
|-----------------|---------|
| (イ) 化合物 No. 1.2 | 5 重量部   |
| (ロ) タルク         | 9.5 重量部 |

以上のものを均一に混合して粉剤とする。

#### 製剤例 3

|                     |         |
|---------------------|---------|
| (イ) 化合物 No. 6       | 2.0 重量部 |
| (ロ) N,N'-ジメチルホルムアミド |         |

20重量部

- (ハ) ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル 10重量部  
(ニ) キシレン 50重量部

以上のものを均一に混合、溶解して乳剤とする。

## 製剤例4

- (イ) カオリン 68重量部  
(ロ) リグニンスルホン酸ソーダ 2重量部  
(ハ) ポリオキシエチレンアルキルアリールサルフェート 5重量部  
(ニ) 微粉シリカ 25重量部

以上の各成分の混合物と、化合物No.8とを4:1の重量割合で混合し、水和剤とする。

## 製剤例5

- (イ) 化合物No.10 40重量部  
(ロ) オキシレーテッドポリアルキルフェノール フォスフェート-トリエタノールアミン 2重量部  
(ハ) シリコーン 0.2重量部  
(ニ) ザンサンガム 0.1重量部

- (ハ) ポリオキシエチレンの磷酸エステル 0.5重量部  
(ニ) 粒状炭酸カルシウム 93.5重量部  
(イ) ~ (ハ) を予め均一に混合し、適量のアセトンで希釈した後、(ニ)に吹付け、アセトンを除去して粒剤とした。

## 製剤例8

- (イ) 化合物No.7 2.5重量部  
(ロ) N-メチル-2-ピロリドン 2.5重量部  
(ハ) 大豆油 95.0重量部

以上のものを均一に混合、溶解して微量散布剤 (ultra low volume formulation) とする。

## 製剤例9

- (イ) 化合物No.9 5重量部  
(ロ) N,N'-ジメチルホルムアミド 1.5重量部  
(ハ) ポリオキシエチレンアルキルアリール (any1)エーテル 10重量部  
(ニ) キシレン 70重量部

(ホ) エチレングリコール 5重量部

- (ヘ) 水 52.7重量部  
以上のものを均一に混合、粉碎してフロアブル剤とする。

## 製剤例6

- (イ) 化合物No.5 50重量部  
(ロ) オキシレーテッドポリアルキルフェニルフェスフェート-トリエタノールアミン 2重量部

- (ハ) シリコーン 0.2重量部  
(ニ) 水 47.8重量部  
以上のものを均一に混合、粉碎した原液に更に

- (ホ) ポリカルボン酸ナトリウム 5重量部  
(ヘ) 無水硫酸ナトリウム 42.8重量部  
を加え均一に混合、乾燥してドライフロアブル剤とする。

## 製剤例7

- (イ) 化合物No.4 5重量部  
(ロ) ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル 1重量部

以上のものを均一に混合し乳剤とする。

特許出願人 石原産業株式会社

## 第1頁の続き

| ⑤Int. Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  |
|------------------------|------|---------|
| A 01 N 43/16           | C    | 8930-4H |
| 43/30                  |      | 8930-4H |
| 43/32                  |      | 8930-4H |
| C 07 C 241/04          |      |         |
| C 07 D 307/79          |      | 6737-4C |
| 307/87                 |      | 6737-4C |
| 311/58                 |      | 7252-4C |
| 317/46                 |      | 7822-4C |
| 319/18                 |      | 7822-4C |
| 319/20                 |      | 7822-4C |
| 325/00                 |      |         |

|         |    |                                 |
|---------|----|---------------------------------|
| ⑥発明者 尾松 | 正人 | 滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内 |
| ⑥発明者 山元 | 一浩 | 滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内 |
| ⑥発明者 森田 | 雅之 | 滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内 |